

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Patentschrift
⑪ DE 27 51 761 C2

⑩ Int. Cl. 3:
C 09 D 5/04

⑫ Aktenzeichen: P 27 51 761.9-43
⑬ Anmeldetag: 19. 11. 77
⑭ Offenlegungstag: 1. 6. 78
⑮ Veröffentlichungstag: 8. 9. 82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑰ ⑱ ⑲
25.11.76 NL 7613121

⑰ Erfinder:
Buter, Roelof, Dr., Dieren, NL

⑯ Patentinhaber:
Akzo GmbH, 5600 Wuppertal, DE

⑯ Entgegenhaltungen:
DE-OS 23 60 019
DE-OS 23 69 929
DE-OS 22 35 025
GB 11 29 683
US 37 87 469

⑯ Thixotrope Beschichtungskomposition

DE 27 51 761 C2

1
Patentsanspruch:

Eine thixotrope Beschichtungskomposition aus einem Bindemittel und einem Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem Amin als »Läufer-Kontrollmittel« und gegebenenfalls üblichen Zusatzmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin Benzylamin ist und die Beschichtungskomposition 0,1 bis 30 Gew.-% des »Läufer-Kontrollmittels« enthält.

Die Erfindung betrifft eine thixotrope Beschichtungskomposition, aus einem Bindemittel und einem Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem Amin als »Läufer-Kontrollmittel« und gegebenenfalls üblichen Zusatzmitteln.

Eine Beschichtungskomposition des obigen Typs ist aus der BE-PS 8 08 466 bekannt. Bei dessen Herstellung wird als »Läufer-Kontrollmittel« das Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat, insbesondere einem symmetrischen aliphatischen oder araliphatischen Di-

verwendet.

Die vorliegende Erfindung stellt eine Beschichtungskomposition der oben bezeichneten Art bereit, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das »Läufer-Kontrollmittel« ein Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat mit Benzylamin darstellt und die Beschichtungskomposition 0,1 bis 30 Gew.-% des »Läufer-Kontrollmittels« enthält.

Das Bindemittel, das gemäß der Erfindung thixotropisiert sein kann, kann ein in der Regel beliebig ausgewähltes Bindemittel sein. Als geeignete Beispiele seien erwähnt: Esterdiole, Polyester, Polyurethane, Alkydharze, die gegebenenfalls mit einem Öl modifiziert sein können, Acrylat- oder Methacrylatharze, Epoxiharze, die gegebenenfalls mit einem Öl modifiziert sind, Copolymere aus einem (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und/oder Vinylchlorid, ungesättigte Polyesterharze, die fakultativ mit Styrol und/oder einem oder mehreren anderen monomerischen Verbindungen vermischt sein können, beispielsweise einem (Meth)acrylatmonomeren oder einer Allylverbindung, wasser-verdünnbare Alkydharze, wasser-verdünnbare Polyester oder Esterdiole, wasser-verdünnbare Polyurethane, wasser-verdünnbare Acrylatharze, trocknende oder nicht-trocknende Öle, Standöl oder andere synthetische oder natürliche Harze.

Das für die Herstellung des »Läufer-Kontrollmittels« verwendete Diisocyanat ist aliphatischer oder araliphatischer oder cycloaliphatischer oder aromatischer Natur. Das Diisocyanat enthält gewöhnlich 3 bis 40, und vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatome. Die Verwendung von symmetrischen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten wird bevorzugt. Als geeignete Beispiele von Diisocyanaten seien erwähnt:

Tetramethylen-1,4-diisocyanat,
Hexamethylen-1,6-diisocyanat,
 ω,ω' -Dipropyl-äther-diisocyanat,
Thio-dipropyl-diisocyanat,
Cyclohexyl-1,4-diisocyanat,
Dicyclohexyl-methan-4,4'-diisocyanat,
1,5-Dimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-methyl)-benzol,
1,5-Dimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-äthyl)-benzol,
1,3,5-Trimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-methyl)-benzol.

1,3,5-Trimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-methyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophoron-diisocyanat, Dicyclohexyl-dimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluol-diisocyanat, 2,6-Toluol-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Die Verwendung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat oder eines aromatischen Diisocyanats, zum Beispiel Toluoldiisocyanat, wird bevorzugt.

Die gemäß der Erfindung zur Herstellung des »Läufer-Kontrollmittels« verwendete zweite Komponente ist Benzylamin. Bei der Reaktion zwischen dem Diisocyanat und dem Benzylamin zur Herstellung des »Läufer-Kontrollmittels« kann im allgemeinen entweder das Diisocyanat oder das Benzylamin im Überschuß bezüglich der stöchiometrischen Menge verwendet werden. Zum Beispiel kann das Verhältnis der Anzahl von Aminogruppen des Benzylamins zur Anzahl von Isocyanatgruppen des Diisocyanats im Bereich von 0,7 bis 1,5 liegen. Es sollte jedoch vorzugsweise in der Größenordnung von 1 sein.

Die Reaktion zwischen dem Di-

gewählten Art und Weise durch Vereinigen der Reaktionskomponenten durchgeführt werden, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur. Es wird bevorzugt, daß die Reaktion in einer Atmosphäre eines inertes Gases bei Temperaturen zwischen 10° und 150°C, insbesondere zwischen 20° und 80°C, ausgeführt wird. Obwohl die Reaktionskomponenten im allgemeinen in jeder beliebig gewählten Weise vereinigt werden können, wird es in der Regel bevorzugt, daß das Diisocyanat zum Benzylamin hinzugefügt wird, was gegebenenfalls in mehreren Stufen erfolgen kann. Die Reaktion wird im allgemeinen in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, zum Beispiel von Aceton, Methyl-isobutyl-keton, Benzol, Toluol, Xylol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Petroläther, durchgeführt, jedoch ist die Verwendung eines Lösungsmittels fakultativ.

Die Herstellung des »Läufer-Kontrollmittels« kann gegebenenfalls auch in Gegenwart eines Bindemittels erfolgen. Dann wird es bevorzugt, daß ein Gemisch aus dem Bindemittel und dem Diisocyanat mit einem Gemisch aus dem Bindemittel und dem Benzylamin vermischt wird. Die Mischoperation kann in jeder üblichen Art und Weise bewerkstelligt werden, mit der Reaktanten kräftig gerührt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Verfahrensweise wird das Bindemittel mit solchen Mengen des Diisocyanats und Benzylamins vermischt, daß bei Abschluß der Reaktion ein Gemisch erhalten wird, das als Masterbatch des »Läufer-Kontrollmittels« verwendbar ist und 30 bis 70 Gew.-% des »Läufer-Kontrollmittels« und 70 bis 30 Gew.-% des Bindemittels enthält. Insbesondere wird ein Gemisch bevorzugt, daß 40 bis 60 Gew.-% des »Läufer-Kontrollmittels« und 60 bis 40 Gew.-% des Bindemittels enthält. Die besagten Gewichtsverhältnisse ergeben sich im allgemeinen beim Erhalten eines gepulverten oder krümeligen Gemisches, welches sehr leicht mit dem Bindemittel homogen vermischt werden kann, das zur Herstellung der thixotropen Beschichtungskomposition verwendet wird. Die Bindemittel in der thixotropen Beschichtungskomposition und in dem Masterbatch des »Läufer-Kontrollmittels« können dieselbe oder eine unterschiedliche

Zusammensetzung aufweisen. Insbesondere, wenn nötigenfalls das Bindemittel im Masterbatch nur in einer kleinen Menge vorhanden ist, können die betreffenden Bindemittel chemisch differieren. Alternativ kann das »Läufer-Kontrollmittel« vorher einem oder mehreren der Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Bindemittels hinzugefügt werden. Bei dieser »in situ«-Herstellung wird die Reaktion vorzugsweise in einer Atmosphäre eines inerten Gases bei einer Temperatur zwischen 20° bis 80°C hergestellt, wobei in diesem Fall zuerst das Benzylamin dem Bindemittel hinzugefügt wird und nach der Homogenisierung des Gemisches das Diisocyanat unter Röhren langsam dem Gemisch zugegeben wird.

Wenn das »Läufer-Kontrollmittel« nicht in situ in dem Bindemittel hergestellt wird, können die zwei Komponenten der thixotropen Beschichtungskomposition so vermischt werden, daß man das »Läufer-Kontrollmittel« bei einer Temperatur in dem Bereich von 80° bis 200°C in Gegenwart des Bindemittels aufschmilzt, wobei als Ergebnis davon ein homogenes Gemisch erhalten wird. Nach Abkühlung des Gemisches auf Raumtemperatur bildet das »Läufer-Kontrollmittel« eine Dispersion in dem Bindemittel und die resultierende thixotrope Beschichtungskomposition kann ein opakes, ein schillerndes oder sogar transparentes Aussehen aufweisen, was von der Feinheit und dem Brechungsindex der dispersierten Teilchen des Läufer-Kontrollmittels« abhängig ist.

Das Ausmaß, in dem die Beschichtungskomposition thixotrop ist, hängt natürlich von dem Mengenverhältnis des »Läufer-Kontrollmittels« und der Natur des »Läufer-Kontrollmittels« und des Bindemittels ab. In der Regel kann der gewünschte Thixotropiegrad dadurch erhalten werden, daß man das »Läufer-Kontrollmittel« in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, und vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Beschichtungskomposition, anwendet.

Die erfindungsgemäßen thixotropen Beschichtungskompositionen können polare und/oder nicht-polare Lösungsmittel enthalten, ohne daß ihr thixotroper Charakter beeinträchtigt wird. Auch wird die Thixotropie nicht bei erhöhter Temperatur beeinträchtigt, so daß das erfindungsgemäße »Läufer-Kontrollmittel« für die Verwendung in Einbrennlacken, die gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 80° bis 250°C gehärtet werden, sehr gut geeignet ist.

Die erfindungsgemäßen »Läufer-Kontrollmittel« sind insbesondere zur Verwendung in Beschichtungskompositionen geeignet, die einen hohen Feststoffgehalt aufweisen, weil sie kaum oder überhaupt nicht die Viskosität der Beschichtungskomposition erhöhen, so daß kein Lösungsmittel oder nur eine sehr kleine Menge davon benötigt wird, um die Beschichtungskomposition in den Gebrauchszustand zu bringen. Unter einer Beschichtungskomposition eines hohen Feststoffgehaltes wird hierin eine Komposition verstanden, die mindestens einen Feststoffgehalt von 70 Gew.-% aufweist. Der Feststoffgehalt wird gemäß der ASTM-Methode D 1644-59 durch einstündiges Erhitzen bei 105°C bestimmt. Das erfindungsgemäße »Läufer-Kontrollmittel« besitzt weiterhin den beachtlichen Vorteil, daß es nicht oder kaum den Glanz der Komposition vermindert, insbesondere, wenn die Komposition ein Pigment enthält. Dies steht in scharfem Kontrast zu dem Effekt, der durch andere »Läufer-Kontrollmittel«, wie Aerosil und andere Silicate, hervorgerufen wird.

In Abhängigkeit vom angewandten Bindemittel kann jede konventionelle Verbindung als Härtungsreakzeng verwendet werden.

Die Beschichtungskomposition kann weiterhin übliche Hilfsmittel und Zusatzmittel, wie Pigment-Dispersionsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Lösungsmittel und Beschleuniger für die Härtungsreaktion, beispielsweise saure Verbindungen, wie p-Toluolsulfinsäure oder deren blockierte Produkte, enthalten.

Die thixotropen Beschichtungskompositionen können in jeder gewünschten Weise auf ein Substrat aufgebracht werden, beispielsweise durch Walzen, Sprühen, Bestreichen, Spritzen, Gießen, Tauchen oder elektrostatisches Sprühen.

Die thixotrope Beschichtungskomposition kann fernerhin in üblicher Weise gehärtet oder eingearbeitet werden, zum Beispiel bei Umgebungstemperaturen oder in einem Ofen bei üblichen Temperaturen, wie zum Beispiel 80° bis 250°C über einem Zeitraum von 2 bis 120 Minuten.

Die in den Beispielen angegebenen Viskositätswerte wurden bei 23°C mittels eines Fordbechers Nr. 4 gemessen und werden in Pascalsekunden ausgedrückt.

Beispiel 1

a) Herstellung eines klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt (Vergleichsversuch)

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-isophthalat	417 g
Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-adipat	834 g
Hexamethoxymethyl-malami.	500 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	390 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfinsäure in Isopropanol	26 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 0,08 Pascalsekunden (25 Sekunden).

b) Herstellung eines klaren, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-isophthalat	417 g
Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-adipat	834 g
Hexamethoxymethyl-melamin	500 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	620 g
Benzylamin	37,5 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden 32,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt und zwar unter Röhren und unter einer Stickstoffatmosphäre, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas anstieg. Das Röhren wurde sodann weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein schillerndes thixotropes Harz erhalten, zu dem 26 g einer 20%igen Lösung von p-Toluolsulfinsäure in Isopropanol hinzugefügt wurden. Die spritzbare Komposition besaß eine Viskosität von 0,08 Pascalsekunden (25 Sekunden).

Die Einbrennlacke a) und b) wurden auf eine

Metallplatte aufgetragen (Bonder 120), und zwar in einer variablen Beschichtungsdicke im feuchten Zustand von 0 µm bis 100 µm. Nach wurden sie in einem Ofen 30 Minuten lang bei 130°C in vertikal plazierter Position gehärtet. Der Einbrennlack a) offenbarte bereits ein Laufen bei einer Überzugsdicke des gehärteten Films von 15 µm, während dieser Fall beim Einbrennlack b) erst bei einer Beschichtungsdicke von 60 µm eintrat. Beim Härteten auf einer Glasplatte ergab der Einbrennlack b) einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 2

a) Herstellung eines klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt (Vergleichsversuch)

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	600 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	600 g
Hexamethoxymethyl-melamin	600 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	360 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	27 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von

b) Herstellung eines klaren, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	600 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	600 g
Hexamethoxymethyl-melamin	600 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	500 g
Benzylamin	13,2 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden noch 11,0 g eines 80/20-Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat hinzugefügt, und zwar unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas anstieg. Danach wurde das Rühren weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein schillerndes, thixotropes Harz erhalten, zu dem 27 g einer 20%igen Lösung aus p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol hinzugefügt wurden. Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 0,08 Pascalsekunden (25 Sekunden).

Die Einbrennlacke a) und b) wurden wie in Beispiel 1 aufgetragen und getestet. Der Einbrennlack a) offenbarte bereits ein Laufen bei einer Überzugsdicke des gehärteten Films von 15 µm, während dieser Fall beim Einbrennlack b) erst bei einer Beschichtungsdicke von 50 µm eintrat. Beim Härteten auf einer Glasplatte ergab der Einbrennlack b) einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 3

a) Herstellung einer Pigment-Dispersion

Es wurde eine Pigment-Dispersion hergestellt, indem man die folgenden Bestandteile in einer Red-devil-Schüttelmaschine mahlte und darauf abfilterte:

Titandioxid	480 g
Pigmentdispersionsmittel (ein)	

Polyester mit einem hohen Molekulargewicht	30 g
Hexamethoxymethyl-melamin	140 g
Xylol	60 g

b) Herstellung eines thixotropen Harzes

Es wurden die folgenden Bestandteile homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	480 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	960 g
Hexamethoxymethyl-melamin	180 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykol-acetat	430 g
Benzylamin	27,5 g

Zu diesem Gemisch wurden 23,75 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat in derselben Weise wie in Beispiel 1b) hinzugefügt, und es resultierte daraus ein schillerndes thixotropes Harz.

c) Herstellung eines spritzbaren, pigmentierten, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Ein pigmentierter Einbrennlack wurde durch homogenes Vermischen der folgenden Komponenten erhalten:

Pigmentdispersion (aus Beispiel 3a)	355 g
Thixotropes Harz (aus Beispiel 3b)	350 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Xylol und Äthylglykolacetat	40 g
20%ige Lösung aus p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	15 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 0,08 Pascalsekunden (25 Sekunden).

d) In einem Vergleichsversuch wurde an Stelle der 350 g des thixotropen Harzes 312 g eines Gemisches aus den folgenden Bestandteilen verwendet:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	480 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	960 g
Hexamethoxymethyl-melamin	180 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	250 g

Diese spritzbare Komposition besaß ebenfalls eine Viskosität von 0,08 Pascalsekunden (25 Sekunden).

Im Vergleich zu dem Einbrennlack auf der Basis des thixotropen Harzes c) zeigte der Einbrennlack mit dem nicht-thixotropen Harz d) eine starke Tendenz, im feuchten Zustand von einer vertikal angebrachten Metallplatte (Bonder 120) zu laufen, wenn er in einer Dicke von 80 µm aufgetragen wurde. Nach dem Einbrennen der vertikalen Platten (30 Minuten bei 130°C) besaß der thixotrope Einbrennlack als gehärteter Film dieselbe Schichtdicke von 60 µm vom oberen bis unteren Ende der Platte, während andererseits der nicht-thixotrope Einbrennlack aus dem Vergleichsversuch am oberen Ende eine Dicke von 15 µm und am unteren Ende eine Dicke von 25 µm aufwies. Anders als der nicht-thixotrope Einbrennlack offenbarte also der thixotrope Einbrennlack kein Laufen beim Einbrennen. Der thixotrope Einbrennlack besaß weiterhin einen sehr guten Glanz.

Beispiel 4

a) Herstellung eines thixotropen, klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	480 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	960 g
Hexamethoxymethyl-melamin	180 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	430 g
Benzylamin	14.3 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden noch 11.7 g eines 80/20-Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluol-diisocyanat hinzugefügt, und zwar unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg hierbei etwas an. Danach wurde das Rühren weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein schillerndes thixotropes Harz erhalten.

b) Herstellung eines spritzbaren, thixotropen, pigmentierten Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Pigmentdispersion (aus Beispiel 3a)	355 g
Thixotropes Harz (aus Beispiel 4a)	350 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	40 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	15 g

7
Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 0,08 Pascalsekunden (25 Sekunden).

Die Einbrennlacke a) und b) wurden wie in Beispiel 1 aufgetragen und getestet. Der Einbrennlack a) offenbar- te bereits ein Laufen bei einer Überzugsdicke des gehärteten Films von 20 µm, während dieser Fall beim Einbrennlack b) erst bei einer Beschichtungsdicke von 75 µm eintrat. Beim Härteln auf einer Glasplatte ergab der Einbrennlack b) einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 5

Zu 2000 g eines üblichen Alkyl-Melamin-Autolackes wurden 11 g Benzylamin hinzugegeben. Darauf wurden 9.5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat tropfenweise hinzugefügt. Nachdem sämtliches Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt worden war, wurde das Rühren 30 Minuten lang fortgesetzt und ein thixotroper Lack gebildet.

Beispiel 6

Zur Herstellung einer metallisierten Beschichtungskomposition wurden 125 g einer Aluminium-Pigment-paste, die 60 Gewichtsprozent reines Aluminium enthielt, mit 125 g Xylol und 2500 g des thixotropen Einbrennlackes aus Beispiel 1b) homogen vermischt. Die thixotrope Komposition wurde wie in Beispiel 1 auf ein Substrat aufgetragen und getestet. Die thixotrope metallisierte Beschichtungskomposition wurde auf Vertikaloberflächen in Mengen aufgespritzt, die einer Beschichtungsdicke von 60 µm im gehärteten Zustand entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

